

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO PROCESSO PSEUDO-FENTON NO TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM 5-CLORO-2-(2,4-DICLOROFENOXI)FENOL EMPREGANDO NANOPARTÍCULAS DE FERRO METÁLICO (2ª FASE)

Arthur Bertozzi Amorim ¹; José Luiz Fejfar ²

¹Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

²Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *O triclosano, ou 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol, é um agente germicida comumente empregado em produtos de uso pessoal. Avaliou-se a eficiência do processo pseudo-Fenton e foto-Fenton na redução da matéria orgânica, em água contaminada com triclosano empregando-se nano partículas de ferro metálico e íons ferrosos como catalisadores. Os experimentos foram efetuados em água contaminada apenas com o triclosano. Para determinar a melhor condição com relação ao abatimento da carga orgânica inicial foram efetuados experimentos variando-se o número de lâmpadas e a presença de catalisador. Os processos oxidativos avançados foram efetuados em reator batelada encamisado e o acompanhamento do processo de degradação foi realizado por meio das análises de Carbono Orgânico Total (COT) e por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A presença de catalisador foi importante no processo. Em todos os experimentos realizados, quando o catalisador estava presente foi possível remover o poluente até o limite de detecção do equipamento.*

Introdução

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido empregados na degradação parcial ou na completa conversão em dióxido de carbono – mineralização – de compostos orgânicos. A metodologia de POA constitui alternativa aos métodos usuais principalmente no caso de substâncias pouco biodegradáveis e de elevada toxicidade / estrogenicidade. A degradação da matéria orgânica nos POAs ocorre por meio da geração de radicais hidroxila (HO[•]) muito reativos e pouco seletivos, promovendo a oxidação da matéria orgânica (Nogueira et al., 2009).

O triclosano (figura 1) é um aditivo comumente encontrado em plásticos, em produtos têxteis e em produtos de uso pessoal como sabões e dentífricos. A exposição ao triclosano ocorre devido à sua prevalência em uma variedade de produtos de uso pessoal, bem como através de contaminação pela água.

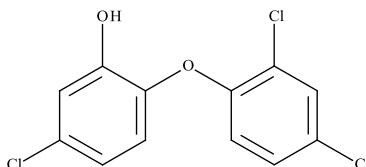


Figura 1 – Estrutura molecular do triclosano

Alguns trabalhos publicados sugerem que o triclosano possa não ser seguro para os seres humanos podendo causar tumores no fígado (Yueh et al., 2014), reações alérgicas à comida, aos medicamentos e à insetos – anafilaxia – (Sicherer e Leung,

2013). Dioxinas podem ser geradas no meio ambiente pela degradação do triclosano (Buth et al., 2010) além que o triclosano é metilado no meio ambiente gerando o metil-triclosano que tem sido encontrado em água doce havendo evidências de bioacumulação (Balmer et al., 2004).

Estudos comprovaram que nano partículas de ferro (nZVI) possuem uma alta eficiência na remoção e na degradação de uma grande quantidade de poluentes químicos incluindo-se compostos organoclorados (Figura 2) devido a sua maior área superficial e maior reatividade (Fu, Dionysiou, & Liu, 2014). Para o tratamento de tais compostos, pelo uso de nZVI, a remoção geralmente ocorre via degradação do composto podendo ocorrer processos de adsorção e de redução também. (Crane & Scott, 2011).

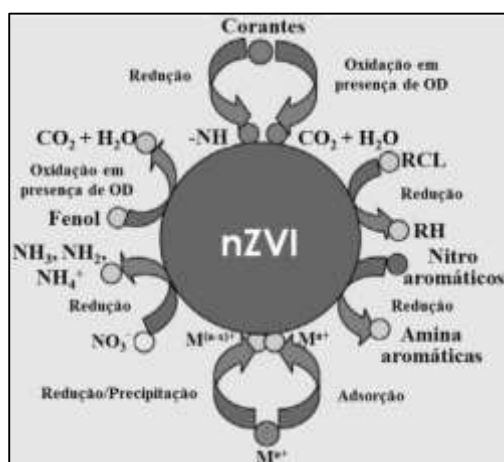


Figura 2 – Representação da ação da nZVI no tratamento de poluentes químicos (Fu, Dionysiou, & Liu, 2014).

Neste trabalho foi estudada a influência do uso de íons ferrosos, processo foto-Fenton e nano partículas de ferro junto ao processo foto-Fenton, o que se denomina processo pseudo-Fenton, e a influência do número de lâmpadas na degradação do triclosano.

Materiais e Métodos

Reagentes

Os reagentes empregados foram usados sem purificação prévia e são listados a seguir:

- Ácido sulfúrico reagente ACS 95 - 98% (Sigma-Aldrich)
- Ácido fosfórico P.A. reagente ACS $\geq 85\%$ (Sigma-Aldrich)
- Biftalato de potássio P.A. (Merck S.A.)
- Borohidreto de sódio P.A. (Vetec Química Fina)
- Cloreto férrico hexa-hidratado (Dinâmica Quim. Cont. Ltda.)
- Hidróxido de sódio P.A. (Vetec Química Fina)
- Metanol grau cromatográfico (Sigma-Aldrich)
- Vanadato de amônio P.A. (Sigma-Aldrich)
- Peróxido de hidrogênio 30% Suprapuro (Merck S.A.)
- Persulfato de sódio P.A. (Sigma-Aldrich)

Sulfato ferroso P.A. reagente ACS $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
Sulfito de sódio P.A. (Riedel-de-Haën)
Triclosano P.A. (Sigma-Aldrich)

Determinações analíticas

Os valores do carbono orgânico total (COT) foram obtidos empregando-se o Analisador de Carbono Orgânico Total Sievers InnovOx 900 (GE Water&Process Technologies Analytical Instruments) usando-se como agente oxidante o persulfato de sódio em meio aquoso ácido (condições padrão do aparelho: 1% (v/v) de ácido fosfórico 6M e 30% (v/v) de persulfato de sódio 30% (m/v) são adicionados à amostra da solução a ser analisada, a oxidação sendo feita no estado supercrítico da água. O aparelho foi calibrado usando-se soluções padrão de biftalato de potássio seco em estufa a 110 °C até peso constante. Amostras do meio reacional, 40 mL, foram coletadas e a reação de oxidação foi impedida de continuar empregando-se quantidade estequiométrica de sulfito de sódio em relação ao peróxido de hidrogênio inicialmente presente.

O triclosano presente no meio reacional durante os experimentos de degradação foi quantificado por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Com a finalidade de cessar a reação de oxidação, nas análises cromatográficas, foram adicionados 12,5 mL de metanol grau cromatográfico a uma amostra de 12,5 mL de meio reacional em um balão volumétrico de 25 mL e o menisco posteriormente acertado com água desionizada. No experimento com nano-partículas as amostras foram filtradas empregando-se uma membrana de politetrafluoretileno (0,45 μm) enquanto que no experimento com íons ferrosos a filtração não foi necessária, assim foram quantificadas por meio de padronização externa empregando-se um cromatógrafo em fase líquida marca Agilent modelo 1260 Infinity constituído de bomba quaternária, sistema de injeção automático, compartimento de coluna termostatizado e sistema de detecção por rede de diodos. Empregou-se uma coluna de fase reversa C-18 (Agilent Nucleosil - 100-5 C18 - 4,0 x 125 mm) e como fase móvel uma mistura previamente preparada contendo 75 % de metanol grau cromatográfico e 25% de água deionizada (V/V), acidificando o meio com ácido fosfórico P.A. até pH 3,0. A fase móvel foi filtrada em membrana de celulose (0,45 μm). O fluxo empregado foi de 1,0 mL min⁻¹ e a coluna foi termostatizada em 30,0 °C. A análise foi efetuada em modo isocrático injetando-se 50 μL da amostra preparada com metanol. A detecção foi feita por absorbância em 230 nm (Song, et al., 2012).

A determinação da concentração do peróxido de hidrogênio foi efetuada por método espectrofotométrico empregando-se um espectrofotômetro de feixe simples LaMotte®, marca SmartSpectro® pelo método do vanadato de amônio (Nogueira, Oliveira, & Paterlini, 2005).

As variações de pH e de temperatura do meio reacional foram medidas empregando-se pHmetro Micronal modelo B474, munido de eletrodo de vidro, e por meio de termopar Electro-therm modelo HT680A, respectivamente.

Preparação das nanopartículas de ferro metálico (nZVI)

As nano partículas de ferro metálico foram preparadas de acordo com o procedimento elaborado por Yuvakkumar et al. (2011). Foi preparada uma solução de cloreto férrico hexa-hidratado em uma mistura de etanol/água 1/4 (v/v) – 0,5406 g de FeCl₃.6H₂O em 24 mL de etanol e 6 mL de água desionizada – a qual foi adicionada uma solução de borohidreto de sódio, gota a gota, para a redução dos íons ferrosos –

0.3783 g de NaBH_4 dissolvido em 100 mL de água desionizada. O sólido obtido foi filtrado em membrana de celulose de $0,45\ \mu\text{m}$ empregando-se 3 lavagens com metanol e seco em estufa a $50\ ^\circ\text{C}$ por 24 h. Antes de seu uso a quantidade necessária de nZVI foi dispersa em água desionizada por meio de ultrassonicação por 5 minutos.

Reator fotoquímico

Nos experimentos de degradação do triclosano foi utilizado um reator batelada ilustrado na Figura 3.

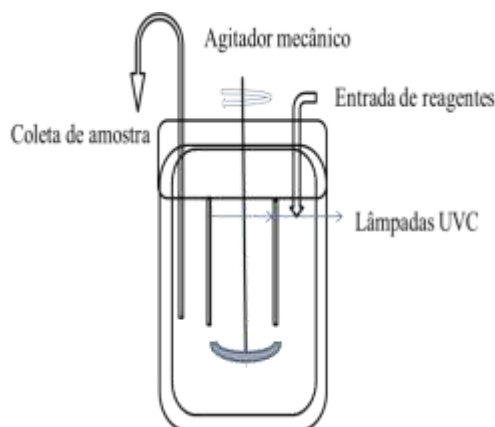


Figura 3 – Reator batelada encamisado usado nos experimentos.

Este reator batelada apresenta um volume útil de 5 litros e é encamisado, com recirculação para controle de temperatura (25°C) e agitação mecânica (330 rpm, hélice tipo naval em teflon). A irradiação do meio reacional foi realizada por meio de 4 lâmpadas (Phillips TUV 16 W TU 4P-SE – 254 nm) envoltas em tubos de quartzo inseridas no meio reacional. Todas as peças do reator em contato com o meio reacional são de vidro ou de teflon minimizando possíveis interferências no POA por metais, as amostras foram retiradas do meio reacional como indicado na figura 3.

Procedimento geral dos ensaios de degradação do triclosano

Os ensaios de degradação do triclosano foram realizados empregando-se o reator batelada descrito anteriormente (Figura 3). Utilizou-se um volume de 5,0 litros de água destilada saturada com triclosano (aproximadamente $12\ \text{mg L}^{-1}$), em temperatura ambiente. Nos ensaios com íons de ferrosos o pH foi ajustado para 2,5 enquanto que nos ensaios com nZVI o pH foi ajustado para 7,0, ambos com o auxílio de soluções aquosas de hidróxido de sódio 0,1M e ácido sulfúrico 0,1M. A agitação do meio reacional foi fixa em 330 rpm empregando uma hélice do tipo naval em teflon. Foram adicionados primeiramente os íons ferrosos ou as nano-partículas e o triclosano deixando a agitação ligada para a homogeneização do meio, posteriormente, já com a quantidade pré-definida de lâmpadas ligadas, foi adicionado o peróxido de hidrogênio e começava-se a contar o tempo de reação. Foram retiradas amostras nos tempos de 0, 5, 20, 60, 80 e 120 minutos para as análises de degradação do triclosano.

As variáveis estudadas no trabalho foram, a quantidade de irradiação UVC e o emprego de íons ferrosos ou nZVI. As amostras colhidas nos tempos previamente citados foram retiradas manualmente tomando-se o cuidado de recircular o volume

morto contido dentro da tubulação usada para a coleta de amostra. Para o estudo do processo oxidativo foram determinadas as variações da carga orgânica total (COT), da concentração de triclosano (CLAE) e da concentração de peróxido de hidrogênio (espectrofotometria). Todas as amostras que continham nZVI foram previamente filtradas.

Condições de reação empregadas

A Tabela 1 lista as condições iniciais empregadas nos experimentos efetuados.

Tabela 1 – Condições empregadas no estudo de degradação de triclosano em matriz aquosa.

Experimento	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	[nZVI] (22 g.L ⁻¹)	Fe ²⁺ (15 mg.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	pH	Lâmpadas Ligadas
1 *	25	Não	Não	24,5	2,49	4
2	25	Não	Sim	25,0	2,51	4
3	25	Não	Sim	23,5	2,54	2
4	25	Não	Sim	26,0	2,52	2
5	25	Sim	Não	25,3	7,05	4

* Ausência de nZVI e íons ferrosos

Resultados e Discussão

As matrizes aquosas foram submetidas ao processo oxidativo durante 120 minutos de reação em experimentos com a presença das nano partículas de ferro ou íons ferrosos no meio reacional, dependendo do ensaio.

A Tabela 2 mostra as porcentagens finais de remoção de matéria orgânica e triclosano após 120 minutos de reação para todos os casos estudados.

Tabela 2 – Remoção de COT e triclosano em diferentes condições experimentais.

	Exp. nº	1	2	3	4	5
Remoção COT (%)		85,3 ^{120 min}	100 ^{60 min}	100 ^{60 min}	100 ^{20 min}	100 ^{60 min}
Remoção triclosano (%)		100 ^{80 min}	99,8 ^{60 min}	99,8 ^{60 min}	99,8 ^{20 min}	100 ^{20 min}
Remoção Peróxido de hidrogênio		100 ^{120 min}	100 ^{20 min}	n.d.	100 ^{60 min}	100 ^{60 min}

No primeiro experimento efetuado, em que se testou o processo oxidativo empregando-se somente peróxido de hidrogênio sob irradiação UVC, a remoção do triclosano e da carga orgânica foram parciais. A adição de catalisadores metálicos torna o processo mais eficiente havendo remoção completa, dentro do limite de detecção das metodologias empregadas, da carga orgânica e do triclosano.

Os experimentos 2, 3 e 4 (duplicata do experimento 3) foram efetuados empregando-se íons ferrosos em meio contendo peróxido de hidrogênio, sob irradiação UVC, e constituem testes do emprego do processo foto-Fenton na degradação do poluente estudado. Nestes experimentos foi variada a quantidade de irradiação UVC do meio reacional, 60 W no experimento 2 e 30 W nos experimentos 3 e 4. Pode-se notar que, quanto à potência irradiada, os resultados obtidos foram semelhantes. Portanto é

economicamente mais viável o uso do menor número de lâmpadas, comparando-se estes experimentos, a figura 4 mostra melhor este resultado.

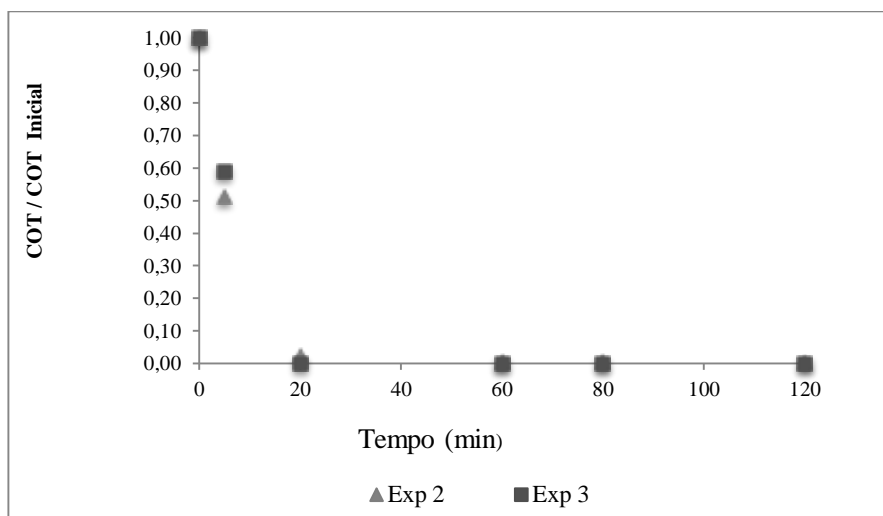


Figura 4. Variação da carga orgânica ao longo do tempo nos exp. 2 e 3 empregando-se diferente irradiação do meio reacional.

Exp. 2: 60 W, Exp. 3: 30 W

No experimento 5, em que se empregou nanopartículas de ferro metálico, houve total degradação do triclosano e remoção completa da carga orgânica. Este experimento constitui o processo denominado pseudo-Fenton. Podemos notar a aplicabilidade desse processo na degradação desse poluente. Outra vantagem dessa metodologia está na possibilidade do tratamento do poluente em meio neutro embora haja necessidade de filtração das partículas metálicas ao final do processo.

Conclusões

Neste estudo foi possível realizar o tratamento de água contaminada por triclosano empregando nano partículas de ferro metálico e íons ferrosos por meio de processos oxidativos avançados. O emprego de nano partículas de ferro metálico se mostrou eficiente assim como o uso de íons ferrosos na degradação do triclosano. A diminuição do número de lâmpadas acesas não prejudicou o processo oxidativo, mas a ausência de catalisadores metálicos diminuiu a porcentagem de degradação do triclosano.

Referências Bibliográficas

- Balmer, M. E.; Poiger, T.; Droz, C.; Romanin, K.; Bergqvist, P.; Müller, M. D.; Buser, H. (2004) Occurrence of methyl triclosan, a transformation product of the bactericide triclosan, in fish from various lakes in Switzerland. *Environmental Science & Technology*, **38** (2), 390-395.
- Buth, J. M.; Steen, P. O.; Sueper, C.; Blumentritt, D.; Vikesland, P. J.; Arnold, W. A.; McNeill, K. (2010) Dioxin photoproducts of triclosan and its chlorinated derivatives in sediment cores, *Environmental Science & Technology*, **44** (12), 4545-4551.
- Crane, R. A., & Scott, T. B. (2011) Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging. *Journal of Hazardous Materials*, **211 – 212**, 112 - 125.
- Fu, F., Dionysiou, D. D., & Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and. *Journal of Hazardous Materials*, **267c**, 194-205.
- Nogueira, R. F. P.; Melo, S. A. S.; Trovó, A. G. e Bautitz, I. R. (2009) Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, **32** (1), 188 - 197.
- Nogueira, R. F. P.; Melo, S. A. S.; Trovó, A. G. e Bautitz, I. R. (2009), Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, **32**(1), 188 – 197.
- Sicherer, S. H.; Leung, D. Y. M. (2013) Advances in allergic skin disease, anaphylaxis, and hypersensitivity reactions to foods, drugs, and insects in 2013, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, **133** (2), 324 - 334.
- Song, Z., Wang, N., Zhu, L., Huang, A., Zhao, X., & Tang, H. (2012). Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*, **198 – 199**, 379-387.
- Yueh, M.; Taniguchi, K.; Chen, S.; Evans, R. M.; Hammock, B. D.; Karin, M.; Tukey, R. H. (2014) The commonly used antimicrobial additive triclosan is a liver tumor promoter. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. **111** (48), 17200 – 17205.
- Yuvakkumar, R.; Elango, V; Rajendran, V, Kannan, N. (2011) Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **6** (4), 1771-1776.